

Japanese Patent Publication No. 72460/1991

(JP-B2-3-72460)

What is claimed is:

1. A composite medium for absorbing a liquid comprising the combination of a liquid-absorbent underlayer and a liquid-permeable surface layer covering the underlayer, wherein the liquid-absorbent underlayer is a polymeric resin selected from the group consisting of poly(methyl vinyl ether/monomethyl maleate), gelatin and polyvinyl pyrrolidone, the liquid-permeable surface layer is a polymeric resin selected from the group consisting of cellulose acetate/butyrate, gelatin, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate and polyvinylpyrrolidone, and the liquid-permeable surface layer is capable of retaining its integrity in contact with the liquid and liquid applying means, the liquid absorption capacity of the underlayer is greater than that of the surface layer, and whereby the composite medium has an absorption time less than the liquid-absorption time of the surface layer.

2. A composite medium according to Claim1, wherein a liquid-permeable primer layer is interposed between the surface layer and the underlayer.

3. An article which comprises a substrate adhering an liquid-absorbent composite medium to at least a portion of one surface thereof, wherein the composite medium comprises the combination of a liquid-absorbent underlayer and a liquid-permeable surface layer covering the underlayer, the

liquid-absorbent underlayer is a polymeric resin selected from the group consisting of poly(methyl vinyl ether/monomethyl maleate), gelatin and polyvinyl pyrrolidone, the liquid-permeable surface layer is a polymeric resin selected from the group consisting of cellulose acetate/butyrate, gelatin, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate and polyvinylpyrrolidone, and the liquid-permeable surface layer is capable of retaining its integrity in contact with the liquid and liquid applying means, the liquid absorption capacity of the underlayer is greater than that of the surface layer, and whereby the composite medium has an absorption time less than the liquid-absorption time of the surface layer.

4. An article according to Claim 3, wherein a liquid-permeable primer layer is interposed between the surface layer and the underlayer.

5. An article according to Claim 3, wherein the thickness of the surface layer is less than 125  $\mu\text{m}$ .

6. An article according to Claim 3, wherein the liquid comprises a polar liquid.

7. An article according to Claim 3, wherein the substrate is a sheet, and wherein the liquid-absorbent composite medium is adhered to at least a portion of one major surface of the sheet.

8. An article according to Claim 7, wherein the sheet is a paper sheet.

9. An article according to Claim 7, wherein the sheet is a polymeric sheet.

10. An article according to Claim 9, wherein the polymeric sheet is transparent.

11. An article according to Claim 10, wherein the transparent polymeric sheet is a polyester sheet.

12. An article according to Claim 11, wherein the composite organic liquid-absorbent medium comprises the liquid-absorbent underlayer composed of one layer of poly(methyl vinyl ether/monomethyl maleate) adhered to the polyester sheet and the thin liquid-permeable surface layer composed of a cellulose acetate butyrate polymer covering the underlayer with intimate contact, and wherein the article is a transparent ink-receiving sheet.

13. An article according to Claim 12, wherein a primer is interposed between the liquid-absorbent underlayer and the polyester sheet.

## ⑫ 特 許 公 報 (B2)

平3-72460

⑬ Int. Cl.

B 32 B 23/08

識別記号

庁内整理番号

8517-4F

⑭公告 平成3年(1991)11月18日

発明の数 2 (全9頁)

⑮発明の名称 液体吸収用複合媒質およびそれが接着されている製品

前置審査に係属中

⑯特 願 昭56-146040

⑰公 開 昭57-89954

⑱出 願 昭56(1981)9月16日

⑲昭57(1982)6月4日

優先権主張

⑳1980年9月17日㉑米国(US)㉒188048

㉓発 明 者 ジョン・フレッド・エ  
イセレアメリカ合衆国ミネソタ州セント・ポール3エム・センタ  
ー(番地なし)㉔発 明 者 エリザベス・アン・マ  
ーサーアメリカ合衆国ミネソタ州セント・ポール3エム・センタ  
ー(番地なし)㉕出 願 人 ミネソタ・マイニン  
グ・アンド・マニユフ  
アクチュアリング・コ  
ンパニーアメリカ合衆国ミネソタ州セント・ポール3エム・センタ  
ー(番地なし)

㉖代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

審 査 官 今 村 玲 英 子

㉗参 考 文 献 特開 昭51-125683(JP, A)

1

2

## ㉘特許請求の範囲

1 液体吸収性下層と該下層を被覆する液体透過性表面層の組合わせからなる液体吸収用複合媒質であつて、前記液体吸収性下層がポリ(メチルビニルエーテル/モノメチルマレエート)、ゼラチンおよびポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる重合体樹脂であり、前記液体透過性表面層がセルロースアセテート/ブチラート、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテートおよびポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる重合体樹脂であり、しかして、該液体透過性表面層が該液体及び液体適用装置との接触時、その原形を保持することができ、そして、該下層の液体吸収性が該表面層の液体吸収性より大きく、それによつて該複合媒質が該表面層の液体吸収時間より短い吸収時間であることを特徴とする液体吸収用複合媒質。

2 液体透過性プライマー層が前記表面層と前記下層との間に挿入されている特許請求の範囲第1項記載の複合媒質。

3 液体吸収性下層と該下層を被覆する液体透過性表面層の組合わせからなる液体吸収用複合媒質であつて、前記液体吸収性下層がポリ(メチルビニルエーテル/モノメチルマレエート)、ゼラチンおよびポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる重合体樹脂であり、前記液体透過性表面層がセルロースアセテート/ブチラート、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテートおよびポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる重合体樹脂であり、しかして、該液体透過性表面層が該液体及び液体適用装置との接触時、その原形を保持することができ、そして、該下層の液体吸収性が該表面層の液体吸収性より大きく、それによつて該複合媒質が該表面層の液体吸収時間より短い吸収時間であることを特徴とする液体吸収用複合媒質が、基質の一表面の少なくとも一部分に接着されている基質からなる製品。

4 液体透過性プライマー層が前記表面層と前記下層との間に挿入されている特許請求の範囲第3項記載の製品。

5 前記表面層の厚さが約125 $\mu$ より薄い特許請求の範囲第3項記載の製品。

6 前記液体が極性液体からなる特許請求の範囲第3項記載の製品。

7 前記基質がシートであり、前記複合液体吸収用媒質が前記シートの少なくとも一主表面の少なくとも一部分に接着されている特許請求の範囲第3項記載の製品。

8 前記シートが紙シートである特許請求の範囲第7項記載の製品。

9 前記シートが重合体シートである特許請求の範囲第7項記載の製品。

10 前記重合体シートが透明である特許請求の範囲第9項記載の製品。

11 前記透明重合体シートがポリエステルシートである特許請求の範囲第10項記載の製品。

12 前記複合有機液体吸収用媒質が前記ポリエステルシートに接着されているポリ(メチルビニルエーテル/モノメチルマレエート)の一層からなる前記液体吸収性下層、ならびに、前記層に密接に接着して被覆するセルロースアセテートブチラート重合体からなる薄い前記液体透過性表面層からなり、前記製品が透明インク受容性シートである、特許請求の範囲第11項記載の製品。

13 プライマーが前記液体吸収性下層と前記ポリエステルシートとの間に挿入されている特許請求の範囲第12項記載の製品。

#### 発明の詳細な説明

本発明は液体吸収性媒質に関する。更に本発明は種々の基質に改良された液体吸収性を付与するために適用することができる複合媒質に関する。好ましい実施態様では本発明は特にコンピュータ駆動画像プロットング装置で有用なフィルムにする所望の表面特性と共に急速なインク乾燥性を兼ね備えている重合体フィルム用インク受容性表面媒質に関する。

重合体シート材料、特に透明なシート材料は見るために表面に画像を形成する画像シートを製造するために通常使用されている。そのような可視透明体を製造する一つの技術は所望の画像にするためシートの表面にインクを付着させることを包含する。最近、コンピュータ駆動画像プロットング装置は迅速で正確に複雑な画像形成をすることができるものが利用できるようになった。こ

れらのプロッターはペン先の乾燥を遅くするため低い揮発性の溶剤を使用することにより乾燥することなく長時間空気にさらすことができる溶剤系インクを含有するペンを通常利用する。

5 画像プロットング装置は特に可視表示に魅力的で効果的な材料を生むことができるが、適度に長いペン寿命を保持するのに必要なインクの性質、たとえば低い揮発性は画像材料の製造および取扱いで問題を有している。たとえば、多くの基質はフィルムの表面にこれらのインクおよびインク滴を容易には受入れようとしめない。よりすぐれた程度にインクを受入れる他の基質は表面が取扱うのに十分な程乾燥するまでには長時間、たとえば、3分またはそれ以上をなお必要とする。これは、基質をプロッターから移す間、または画像形成シートを取扱う間、および積み重ねてある間に画像が汚れる機会を極めて増大する。他のインク描写問題はペンの動きの最後の点、および色のブロックからなるパーチャートまたは他の画像を生成する時のような色の大きなブロックを描写するのに必要な多数の隣接したペンの動きから生成する激しい条痕を包含する不規則な画像密度により証明される。

本発明は表面に付着した液体に対し透過性であり、あらかじめ選ばれた方法で媒質中に液体を吸収させる媒質を提供する。そのような媒質はインクまたは他の画像形成材料の制御された乾燥性を望む場合のような種々の適用で有用であることがわかっている。その上、そのような媒質を使用することは液体を媒質に付着させ、更に付着材料を汚すことなく被覆加工基質の加工、取扱い、積み重ね、包装などをしなければならない場合の多くの別の適用において有利である。

本発明は選択された液体吸収性を有する複合液体吸収性媒質、およびそのように準備された複合媒質に関する。この方法は液体吸収性または乾燥時間の特性とは無関係に特別な適用に対するある所望の物理的および化学的特徴を有する第一液体透過性材料の選択と、前記の第一材料より大きな液体吸収性(または短かい乾燥時間)を有する第二材料を選択することからなる。第一および第二材料は第二液体吸収性下層を被覆する第一液体透過性表面層からなる複合液体吸収性媒質になるよう結合され、複合媒質の吸収時間(または乾燥時

間)は同じ厚さの表面材料単独より短かい吸収時間である。かくして、本発明は液体吸収材料の層の見掛けの液体吸収性を改質する方法に関する。

更に本発明の別の面は画像形成液体および画像形成液体用複合液体吸収性媒質からなる画像形成法に関する。

本適用で使用するような、「吸収時間」または「乾燥時間」は媒質の表面に置いた印字が通常遭遇する外力の影響により有害な影響を受けることがなくなるまでに必要な時間を表わす。たとえば、適用してから印字、たとえば、インク画像に指が軽く触れても汚れなくなるまでの時間である。

本発明を実施することにより最適な表面特性、ならびに最適な乾燥時間特性を有する媒質の構成を可能にする。本発明以前では、基質材料またはその上の被覆加工剤の選択は、表面特性と吸収時間との間の妥協が一般に必要であつた。本発明を実施することにより、表面特性と吸収時間は独立に選択することができ、いかなる特別な適用にも最も適当な条件にする。

本発明の液体吸収性媒質は、被覆加工、印刷、インク印字などされる基質が本質的に所望の物性または液体吸収性を有していない場合に特に有用であることがわかつた。特に好ましい適用では、以後非常に詳細に論議するために、本質的に貧弱なインク受容性である透明な重合体シートを機械的ペンプロッターに特に有用なインク吸収性および物性を有するインク受容性表面にする液体吸収性複合媒質で被覆加工する。

本発明で使用するような、「液体吸収性 (liquid sorbent or liquid-sorptive) 材料」は吸収、吸着、溶解または類似の機構のいずれかにより液体と結合し、または吸収できる材料を表わす。「液体透過性材料」は粘性流動、拡散または他の機構のいずれかにより層を通して液体が移行することができる材料を表わす。以下の記述から理解されるように、液体透過性材料はまた液体吸収性であるが、本発明の液体吸収性媒質中の表面層として使用する時、根本的に透過性で移行性層として機能するこれらの材料はその層を通して表面に付着した液体を移行させることができる。

図面は本発明の液体吸収シートの断面図を示す。

図面は基質 3 の一表面に被覆加工された液体吸収性複合媒質 5 を有する基質からなる液体吸収シート 1 を示す。複合媒質 5 は下層 9 を被覆する表面層 7 からなる。

5 本発明の液体吸収性媒質は予定した適用に適する物性を有する第一液体透過性表面層、および、表面層に適用する液体に親和性を有し、素面層と密接に接着する第二下層からなり、複合媒質の吸収時間は一定の同じ厚さの表面材料である表面層材料単独の吸収時間より短かい。表面層は所望の表面特性を示す性能を有していなければならない、すなわち、液体および液体適用装置との接触時に、その原形を保持しなければならない。

10 本発明は表面層として使用する所望の物性を有するが最適な乾燥または液体吸収性より小さい乾燥または吸収性を有する材料を選択し、使用することができ、液体吸収性を有する第二下層材料を準備することにより、液体透過性表面層との組合せで使用する時、所望の吸収時間を有する複合媒質を提供する。一般に下層の液体吸収性は表面層より大きい。液体吸収性は以下に非常に詳細に記述するように「吸収時間」または「乾燥時間」試験または他の類似の試験により十分に決めることができる。

25 本発明は適用の範囲が多分広いから、表面および下層に有用な材料を選択する基準はこの明細書にやむを得ずいくらか概括する。けれども、そのような一般的な適用に関するそのような材料を選択する技術は教示する。その上、機械的プロッターで使用する選択基準、技術および特別な材料は本発明の一般的な教示により非常に詳細に示される。

35 いかなる特別な機構または理論によつてしづられることはないけれども、本発明の複合媒質の層の組合せは表面層に付着させる液体が透過性表面層を通つて下層の液体吸収層に移行するようにすると考える。下層は表面層の材料より大きい液体吸収性または親和力を有するよう選ばれるから、異なる吸収性または親和力が存在し、それは、上層を通つて、下層液体吸収層に液体が優先的に拡散し、または移行する推進力を造る。この異なる吸収性の効果は表面層から貯蔵所または溜めとして働く下層に界面を横切つて液体が移動するのを促進するためである。かくして、表面層の表面か

ら移動する液体の移動速度は増加する。けれども、下層は表面層から連続的に液体を吸引する溜めとして働くから、表面層中の液体の濃度は表面層の軟化またはゲル化する水準以下に保持することができる（下層の飽和は起こらないと仮定する）。

本発明の複合媒質の作用は拡散、粘性流動などによるような有限表面を通しての物質移動の機構に依存すると思われるから、表面から移行する時間は表面層の厚さに依存する。数分またはそれ以下程度の比較的急速な乾燥時間がしばしば望まれるから、本発明の好ましい実施態様では、表面層は比較的薄いフィルムである。好ましくは、フィルムは厚さが約2~10 $\mu$ に過ぎず、最も好ましくは、厚さが約4~6 $\mu$ である。より厚いフィルムは対応的に長い吸収時間を示し、それ故、ある種の適用には不適当である。より薄いフィルムはある種の適用に有用であるには余りにも速く乾燥する。下層の厚さは限度はないが、飽和することなく適用される液体を完全に吸収するために十分な材料であるように注意しなければならない。一般に下層は厚さが少なくとも約4 $\mu$ でなければならない。厚さの上限は一般に限定はなく、価格、光学特性、曲屈性、吸収される液体の量などに依存する。

複合媒質に対する材料の選択では、所望の特別な適用により指示される多数の特徴を考慮しなければならない。それ故、望まれる特別な適用に対し物性について適応性を、吸収時間とは無関係に、第一選別候補材料による選択を試みるのが有利であることがわかった。たとえば、選別は実際の液体および遭遇する使用条件を用いて、硬度、溶剤抵抗性、屈曲性、光学特性などに対する種々の表面材料を試験することにより行うことができる。変法として、材料についてある種の標準化された試験、たとえばゲル膨潤試験を行うことは、また最初の選別に有用である。吸収時間と無関係に、この最初の選別試験から1つまたはそれ以上の満足な候補材料を選択することができる。次に選択した表面層材料および他の候補下層材料の吸収時間を決めることができる。この例で「吸収時間」は、たとえば、汚れ、またはプロツキングに対する抵抗性、非粘着性になるなどのある選ばれた条件に達するのに必要な液体の適用後の時

間を表わす。選択した条件の基準は媒質を適用する使用条件に依存する。

一度吸収時間がわかれば、すべての候補表面層材料と吸収時間を試験してある下層であるすべての他の材料とを組合せて複合媒質を製造する。これら複合物の吸収時間を前記のような同じ吸収時間試験を使用して決める。

これら複合物の吸収時間を決めた時、到達できる吸収時間の範囲は知られており、適当な組合せを選択することができる。

ここに記述した選択技術は本発明の広い適用のためにやむを得ずいくらか、経験的であるが、その技術は容易に適用され、本発明の有利な実施を容易にする。これらの技術は所望の適用に対し十分な受入れうる表面特性と最適な吸収時間を有する複合媒質を提供する材料の選択に備える。更に詳細には、使用中、原形を保持する性能を有する液体透過性表面層と液体吸収性下層を有する媒質を備えている。下層の液体吸収性は表面層の効果的吸収時間を減らすために表面層の液体吸収性より大きくなければならない。

本発明を実施することは特別な適用環境について容易に説明することができる。機械的プロッターで使用する液体受容性フィルムの選択および成を本発明の一般的教示の代表例として記述する。

コンピューターに面し、高品質多色画像プロットを造るよう計画することができる機械的プロッターが現在利用できる。これらプロッターは高い解像力で迅速なペンの移動能力を有している、たとえば、0.025mm程度に小さなアドレスラブル・ムーブ (addressable move) で360mm/秒のペン速度の能力を有している。これらの正確に制御されたペンの移動の利益を得るためには、尖端は非常に細く、むしろ硬くなければならない。これらの細い尖端を有し高速のペンは液体の適用中原形を保持し、同時に、迅速な吸収または乾燥時間にするためペンで使用する液体を受容し、そして透過しなければならない平滑な筆記表面を必要とする。

代表的な状況では、プロッターペンは低級アルコール、たとえば、メタノールおよびn-プロパノール、ケトン、たとえば、アセトン、メチルセロソロブ、ギ酸メチルおよびプロピル、トリクロ

ロエチレン、トルエンおよび類似物からなる液体ビヒクルを含有する。これらの混合物は長いペン寿命にし、そして、印字液体中で使用する染料を溶解するために調製する。画像形成透明体を製造するのに選択する基質は透明なポリエステル基質である。記録液体をこれらの基質に直接適用する時、十分に迅速には乾燥せず、画像を形成した時、汚れおよび条痕を生じ、長時間、たとえば、8~10分を越える時間乾燥前に、もし、いつしよに積み重ねれば、シートのプロキシングを生じる。

受入れうる液体受容性透明基質を提供するためには、多くの特性が重要である。たとえば、フィルムは次の特性について評価しなければならない。

- 1 受入れうる乾燥時間
- 2 濁度
- 3 着色度
- 4 インク退色度
- 5 画像均一性
- 6 接着性
- 7 インク持続性
- 8 指紋付着性
- 9 貯蔵安定性
- 10 プロジェクター・ステージ・ライフ (Projector stage life)
- 11 インク展延性
- 12 カーリング (Curling)
- 13 摩耗抵抗性

他のそのような基準は他の適用に対し容易に確立することができる。

認識されているように、本発明は液体を基質に適用する場合、特に画像形成液体を適用し、画像明瞭度を保持する必要がある場合の多くの場合での適用を見出す。技術上知られている種々の液体付与または適用装置、たとえば、記録ペン、噴霧装置、スワブ (swab)、刷毛塗り、リボン、印刷プレスなどを使用してもよい。これらの液体適用装置は複合媒質の表面に直接接触させ、または、適用装置を直接接触させることなく表面に液体を付与することにより働かせてもよい。明らかのように、もし、適用装置が直接表面に接触する、特に、記録ペンから適用する場合のように若干の力で接触するならば、液体の噴霧によるような適用装置を直接接触させることなく液体を適用

する場合より、表面材料は厳しい操作条件に遭遇しなければならない。

これらの品質を測定するある試験は関係のある技術で周知であり、他の品質は技術上熟練した作業者により容易に測定される。本実施例では、多数の重合体候補材料を、吸収時間に無関係に、上記の基準を適用し、受入れうる表面特性に対し選別する。たとえば、表面の記録液体の影響はその液体がペン先を詰めることになる表面の軟化および溝をほる原因になるかどうかを見るために測定する。技術上知られているようなゲル膨潤試験は、また材料が選択した液体に可溶性である、すなわち、その原形をとどめないか、そして、液体に対する透過性を示し、かつ、液体の存在で原形を保持するよう受入れうる範囲内で膨潤するかを測定するために使用してもよい。これら選別試験の結果は受入れうる表面性を有する多数の重合体を示す。

これら材料の吸収時間は次の試験で測定する。  
20 ポリエステルシート (または他の液体不透過性基質) を試験する重合体の単一の乾燥層 (たとえば、湿潤厚さが50~100 $\mu$ ) で被覆加工し、プロッターに挿入する。プロッターは直線約30mおよび適時の間隔での一連のSとXを包含するシート  
25 に種々の記録をするよう計画されている。プロッターはふたたび適時の間隔で文字の先端を横切る硬質テフロン尖筆を使用する。文字がテフロン先端により汚れるか、汚れないかを記録することにより、表面に液体が吸収されるのに必要な時間または乾燥するのに必要な時間 (すなわち、汚れない) は再現性のある測定ができる。適当な表面特性を有する多数の重合体材料に対する上記のプロッター試験により測定するような吸収時間を以下の第1表に示す。

35 実際の問題として、上記の吸収時間試験の成績はある好ましい表面特性を有する材料を識別するのに有用である。たとえば、第1表の重合体Fは受入れうる表面特性を有していると思われるが、残りの重合体はいくつかの点で不十分である。

40 選択方法の第二の局面は、多数の記録液体吸収材料に対する吸収時間を測定することである。これらの材料は液体吸収で既知の成書が教示するように多数の基準を参考として最初に選択することができる。たとえば、多くの材料の溶解パラメー



ターは知られており、重合体が与えられた液体で最も有用でありそうなことを示す予備的な指標となる。前記のゲル膨潤試験もまた有用である。これらの材料のある材料は上記で選ばれた表面層材\*

\*料と同じであることが注目される。これら下層候補材料の吸収時間は上記の吸収時間試験を使用して決める。種々の下層候補材料の吸収時間もまた第1表に示す。

第 1 表

	吸収時間	注
A 平面ポリエステルシート	15分	インクビーズ (Ink beads)
B 市販透明フィルム(薄い交さ結合ゼラチン被覆加工)	20分	水感受性
C メチルメタクリレート/エタクリレート共重合体[ルーサイト2042、デュポン ("Lucite" 2042, Du Pont)]	20分	インクビーズ
D スチレン/アクリロニトリル[タイリル 880、ダウケミカル ("Tyrl" 880, Dow Chemical)]	20分	インクビーズ
E メチルメタクリレート(ルーサイト2041、デュポン)	16分	インクビーズ
F セルロースアセテートブチラート [CAB171-15S、イーストマンケミカルズ (Eastman Chemicals)]	10分	OK
G ポリビニルアセテート[ビナツクB-100、エアリダクションケミカルズ ("Vinac" B-100, Air Reduction Chemicals)]	10分	ペンを詰めた
H ゼラチン(写真用品質)	4.5分	水感受性
I ポリビニルピロリドンM.W. 360000(K-90、ゼネラル・アニリン・アンド・フィルム (General Aniline & Film))	3.5分	ペンを詰めた
J ポリビニルピロリドンM.W. 40000(K-30ゼネラル・アニリン・アンド・フィルム)	2分	ペンを詰めた
K ポリ(メチルビニルエーテル/モノメチルマレエート[ガントレツツ ("Gantrej") AN-149、ゼネラル・アニリン・アンド・フィルム])	<10秒	
L ポリビニルアルコール[ゲルバトール 20-90、モンサント ("Gelvatol" 20-90, Monsanto)]	1.5分	
M ポリビニルピロリドン(K-30)	2~3分	
N ポリビニルピロリドン(K-90)	3~3.5分	
O ゼラチン(写真用品質)	4~5分	
P ポリビニルアセテート(ビナツクB-100)	10分	

\* すべての層は種の溶剤中固形分10%で湿潤フィルム厚さ75 $\mu$ に被覆加工した。

\*\* 吸収時間は重量でメチルセロソルブ63%、n-プロパノール18%、メタノール10%、トリクロルエチレン3%、ホルムアルデヒド3%、アセトン1%からなる記録ペン充てん物を使用して測定した。

試験したすべての候補材料では、それぞれ、複合媒質はポリエステル上に下層候補材料の層(た

例えば、固形分10%の湿潤厚さ75 $\mu$ )を被覆加工して、層をオープン乾燥し、そして、表面層候補

材料（たとえば、固形分10%の湿潤厚さ50 $\mu$ ）で被覆加工してからオープン乾燥することにより製造する。それぞれの複合媒質について同じ吸収時間試験を行う。多数の複合媒質の結果を第2表に示す。

第 2 表  
ポリエステルシート上の複  
合媒質についての吸収時間

M=分  
S=秒

表面層材料

A	—	—	—	—	—	—
B	—	—	—	—	—	—
C	20M	20 M	20 M	20 M	20M	—
D	20M	20 M	20 M	20 M	20M	—
E	16M	16 M	16 M	16 M	16M	—
F	2M	2 M	—	2.5M	3M	6M
G	2M	2 M	—	2.5M	7M	—
H	10S	10 S	10 S	10 S	—	—
I	20S	2 M	2.5M	—	—	—
J	10S	2.5M	—	—	—	—
K	L	M	N	O	P	

下層材料

\* 上層は固形分10%で湿潤厚さ50 $\mu$ に被覆加工し、下層は湿潤厚さ75 $\mu$ に被覆加工した。

\*\* 吸収時間は第1表のような同じベン液体を使用し測定した。

第1表および第2表に示したデータに見られるように、卓越した表面特性を有する重合体材料は受入れできない長い吸収時間である。たとえば、セルロースアセテートブチラートは乾燥時間が約10分である。他の液体吸収材料は極端に短い吸収時間であり、たとえば、ポリ（メチルビニルエーテル/モノメチルマレエート）は吸収時間が10秒より短い。表面層としてセルロースアセテートブチラートおよび下層としてポリ（メチルビニルエーテル/モノメチルマレエート）からなる複合媒質は吸収時間が約2分であり、予定する適用に対し受け入れうる時間である。より長い吸収時間である他の組合せも提供することができ、ある種の適用に対しては受け入れうる。より短い吸収時間を有する組合せもまた製造することができ

る。

第2表は本発明の1つの他の面を強調している。表面層候補材料C～Eは下層としてポリ（メチルビニルエーテル/モノメチルマレエート）と組合せた時、見掛けの乾燥時間は短かくてならないことに注目しなければならない。明確には理解されないけれども、材料C～Eは使用する液体に対し比較的非透過性であり、下層を使用しても効果的に乾燥時間を短かくすることに有効でないと考えられる。従つて、表面層材料が使用した有機液体に対し液体吸収性または液体透過性でないから、媒質と液体のこれらの組合せは本発明の範囲内ではない。けれども、異なる組合せでのこれらの重合体および透過性である重合体に対する別の液体では有効である。

ここにすでに記述したように、ゲル膨潤試験はまた本発明の複合媒質で有用である候補材料を識別するのに有用である。識別試験はポール J・フローリー（Paul J・Flory）によるプリンシプルズ・オブ・ポリマー・ケミストリー（Principles of Polymer Chemistry）〔コーネル大学出版部（Cornell University Press）（1953年）〕に記載されている。この試験は一定時間選択した液体に秤量した試料を浸漬し、液体にさらした試料（ゲル試料）を秤量することを包含している。ゲル膨潤%は式

$$\text{ゲル膨潤\%} = \left( \frac{\text{ゲル試料の重量}}{\text{最初の試料重量}} \right) - 1 \times 100$$

により計算される。重量でメチルセロソルブ63%、n-プロパノール18%、メタノール10%、トリクロロエチレン3%、ホルムアルデヒド3%およびアセトン1%からなる代表的なベン溶剤を使用する試験結果を次に示す。

ポリ（メチルビニルエーテル/モノメチルマレエート）溶解した  
ポリビニルピロリドン溶解した  
ポリビニルアセテート溶解した  
セルロースアセテートブチラート膨潤量300～350%

ゼラチン膨潤量475～525%

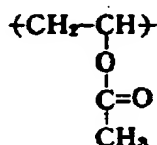
これらの結果はセルロースアセテートブチラートおよびゼラチンはこの液体で表面材料として有用であるが、他の材料はこの液体によつて不利な影響を受けることを示す。

15

米国特許第4225652号は、下層として水溶液がアルカリ性である水溶性ゴム状重合体および表面層として 繰り返し単位



および



を含有し、少なくとも約50000の平均分子量を有する重合体からなる複合媒質の製造を包含する本発明の他の実施態様を記述している。下層材料の代表例は水溶性第二級モノアミンとシス-1, 4-ポリブタジエン、ブタジエン：スチレン共重合体、ブタジエン：アクリロニトリル共重合体およびシス-1, 4-ポリイソブレンから選ばれるエポキシ化非水溶性中性ゴム状重合体との反応生成物である。これらの材料は更に米国特許第3661874号に記述されている。代表的な表面材料は硫酸の存在下にポリビニルアセテートとメタノールとの反応により製造されるポリビニルアルコール重合体からなる。複合液体吸収性媒質からなるシート

の製造技術は米国特許第4225652号に記述され、実施例（実施例13）は特別な製品の製造を記述している。

この明細書は「第一」および「第二」材料、ならびに「表面」および「下層」材料なる用語で記述しているが、これらの材料はそれらの液体吸収性は異なるけれども同じ一般的化学型の材料であることができることに注意しなければならない。たとえば、比較的高い交さ結合密度を有する重合体材料は同じ複合媒質で表面層材料として有用であり、低い交さ結合変換度の材料は下層として有用である。本発明を特別な実施態様について説明したが、開示した概念は広い様々な適用に適用可能である。候補材料を選択する方法は同じである。すなわち、使用する液体および媒質に必要な表面特性の決定方法は同じである。吸収時間とは無関係に必要な表面特性を有する材料を選び出し、受入れうる表面材料の吸収時間を測定する。次いで適当な吸収乾燥時間試験を使用して、与え

16

られた液体に対する受入れうる液体吸収性を有する材料を試験する。最後に、それぞれの選択した表面材料と、達成することができる吸収時間の範囲を決めるため最も速いおよび最も遅い吸収時間を有する下層候補材料とからなる複合媒質を製造し、所望の吸収時間を有する組合せを選択する。

本発明で使用するすることができる基質は液体吸収複合媒質を担持することができる材料である。一般に硬質の連続シート状基質を使用する。代表的な材料は認識されていることではあるが、重合体シートであり、広範囲の種類の有機および無機材料を使用することができる。本発明で使用する基質の特に好ましい種属は透明重合体シート（一般に厚さ約100 $\mu$ ）、たとえば、ポリエステル、たとえば、ポリ（エチレンテレフタレート）およびアセテート、たとえば、トリアセテートフィルムベースである。

本発明の液体受容媒質は通常の溶剤被覆加工技術により製造し、多くの基質に適用することができる。一般に「2回（two-trip）」被覆加工を使用し、液体吸収重合体を適当な溶剤に溶解し、基質に被覆加工する。被覆加工物を乾燥し、表面層は溶剤溶液から第二被覆加工で適用し、第二被覆加工物を乾燥する。一般に被覆加工の厚さはすでに記述したようにそれぞれの層に対し数 $\mu$ 程度である。厚さは使用した基質の型、価格、透明性の必要度、利用できる乾燥条件などに依存する。

使用する基質によって、基質と第一被覆加工層、すなわち、液体吸収性下層との間にプライマーを使用することが望ましい。ポリエステル基質を被覆加工する時、液体吸収性媒質を基質に良く接着させるためには、プライマー、たとえば、ポリ塩化ビニリデンを使用することが望ましいことがわかつている。

また表面層と下層材料が相互に十分に接着しない場合はそれらの間にプライマーを使用することが有利である。プライマーに選ばれる材料は上層の液体透過性または下層材料の吸収性を妨害しないものであらねばならない。ある例では、プライマーは、それ自身、透過性であり、たとえば、価格、屈曲性などのために、下層材料として適当でないけれど良い液体吸収性を有する材料であつてもよい。表面層と下層材料との間のプライマー層は一般に隣接する層の厚さに比較し非常に薄い。

ゼラチンはある種の適用に対し、可能なプライマー材料の代表例である。

本発明を次の実施例によつて更に説明する。

#### 実施例 1

本発明の透明重合体画像シートを次のように製造した。

メタノール180gを沸点近くに(55°~64°C)加熱し、ポリ(メチルビニルエーテル/無水マレイン酸)20gを連続的にかきまぜながらゆつくりと加えた。3~4時間後、ミルク状、不透明溶液は透明になった。透明な溶液を100μの厚さのポリエステルシートにナイフコーターにより約75μの湿潤厚さに被覆加工した。被覆加工シートを80°Cのオープン中で約2~3分乾燥し、溶剤を除去した。

メチルエチルケトン中濃度10%のセルロースアセテート/ブチラートからなる第二の溶液をポリ(メチルビニルエーテル/モノメチルマレエート)層の上部にナイフコーターで湿潤厚さ50μに被覆加工し、シートを80°Cで約2~3分乾燥し、溶剤を除去した。

機械的プロッティング装置で使用した時、上記のように製造したシートはすぐれたインク受容性基質であつた。プロッターで画像を形成させた時、シートを軽くふけるまでに約2分間で乾燥し、かつ、他の滴足な取扱い特性を示し、たとえば、指紋付着がなかつた。

#### 実施例 2

非極性液体により本発明の操作を示すため、ヘプタン中8重量%濃度のポリイソブチレン〔ビス

タネックスL140、エクソン(“Vistanex” L140, Exxon)]をポリエステルシートにナイフコーターで湿潤フィルム厚さ125μに被覆加工して液体吸収シートを製造した。被覆加工シートを80°Cのオープンで2~3分乾燥し溶剤を除去した。

メチルエチルケトン60%とトルエン60%の混合物中10重量%の可溶性ポリエステル〔バイテルP. E.307、グッドイヤー(“Vitel” P. E.307、Goodyear)]からなる第二の溶液を乾燥したポリイソブチレン層の上部にナイフコーターで湿潤フィルム厚さ50μに被覆加工した。被覆加工シートを80°Cで2~3分乾燥し、溶剤を除去する。

液体トナー方式を使用する普通紙複写機〔セービン(Savin) 760]で、上記のように製造したシートに画像を形成させた。トナー用溶剤は脱臭ケロシン〔イソパールG、エクソン(Isopar G, Exxon)]であつた。ポリイソブチレン単独で被覆加工したシートは溶剤に対し非常に受容性であり、溶剤を迅速に吸収する。しかし、そのようなシートの表面特性は複写機を通して供給することができない。可溶性ポリエステル単独で被覆加工したシートは複写機に正しく供給できるが、触れてもよい程乾燥するためには1分以上かかる。複合液体吸収画像形成表面を有するシートは複写機を通して供給することができ、約10秒で触れてもよい程乾燥する。

#### 図面の簡単な説明

図面は本発明の液体吸収シートの断面図を示す。

